

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-194745

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 08-349590

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 27.12.1996

(72)Inventor : YOSHIDA SETSUO
MORI TAKASHI

(54) PRODUCTION OF LITHIUM MANGANESE COMPOUND OXIDE AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a lithium manganese compound oxide improved in packing density while maintaining electrochemical properties such as energy density and cycle characteristics and to obtain a lithium secondary battery having a high energy density comprising the lithium manganese dioxide oxide as an anode active substance.

SOLUTION: This method for producing a lithium manganese compound oxide comprises mixing manganese oxide with a lithium salt, primarily baking the mixture to give a lithium manganese compound oxide, reducing the degree of crystallization of the compound oxide and secondarily baking the compound oxide. Before and/or after the reduction in the degree of crystallization of the lithium manganese compound oxide obtained by the primary baking, a lithium salt is added to the compound oxide, mixed and baked. The primary and the secondary bakings are carried out at 250-900° C. A nonaqueous lithium secondary battery using the lithium manganese compound oxide as an anode is obtained.

Partial translation of JP A Hei 10-194745 entitled "Method for producing lithium manganese composite oxide and use thereof"

[0037]

Example 1

Lithium carbonate (Li_2CO_3) and trimanganese tetraoxide (Mn_3O_4 : Tosoh Corporation (trade name: Brownox)) were weighed so that Li/Mn molar ratio=1.05:2, and mixed sufficiently in a mortar. The mixture was placed in an alumina crucible and subjected to a primary baking at 750°C in the air for 10 hours, using a common electric muffle kiln.

[0038]

An X-ray analysis of the baked powder showed the same peak pattern as JCPDS35-782, thereby identifying the product as LiMn_2O_4 .

[0039]

A part of the baked powder was collected, placed in a pot with a volume of 1000 cm^3 together with 5-mm diameter zirconia beads, and milled at 120 rpm in the pot for 24 hours.

[0040]

An X ray analysis showed a broad peak, thereby confirming that the degree of crystallinity was lowered.

[0041]

Thereafter, the ball milled powder was subjected to a secondary baking at 850°C in the air for 5 hours, using the same electric muffle kiln as that used for the primary baking.

[0042]

FIG. 2 shows the X-ray diffraction patterns of the power subjected to the primary baking, the milled powder, and the power subjected to the secondary baking. Also, Table 1 shows the packing densities of these powders measured with a uniaxial molding machine at a molding pressure of 2 t/cm² and the specific surface areas (BET) thereof measured by an adsorption method.

[0043]

[Table 1]

	Packing density (g/cm ³)	Specific surface area (m ² /g)
After primary baking	2.6	4.1
Milled powder	2.9	14.0
After secondary baking	2.9	2.7

[0044]

Compared with the packing density of the powder subjected to the primary baking, the packing densities of the milled powder and the powder subjected to the secondary baking were clearly found to be increased.

[0045]

LiMn₂O₄ obtained by the primary baking, the milling, or the secondary baking, a carbon powder serving as a conductive material, and a polytetrafluoroethylene powder serving as a binder were mixed in a mortar in a weight ratio of 88:7:5. This mixture of 50 mg was molded into a 13-mm ϕ

pellet at a pressure of 1 ton/cm². Batteries of 1.33 cm² as illustrated in FIG. 1 were produced by using the pellet thus obtained as the positive electrode (3) of FIG. 1, using a piece of lithium cut out from a lithium foil (thickness 0.2 mm) as the negative electrode (5) of FIG. 1, and impregnating the separator (4) of FIG. 1 with an electrolyte prepared by dissolving LiPF₆ at a concentration of 1 mol/dm³ in a liquid mixture of propylene carbonate and 1,2dimethoxyethane in a volume ratio of 1:1.

[0046]

The batteries produced by the above method were repeatedly charged and discharged in the battery voltage range of 3.5 V to 4.5 V at a constant current of 1.33 mA.

[0047]

In the case of using the powder subjected to the primary baking, the discharge capacity at the 1st cycle was 122 mAh/g, and the retention ratio of the 50th cycle to the 1st cycle was 98.5%.

[0048]

Contrary to this, the battery using the milled powder as the positive electrode active material exhibited a clear degradation of discharge characteristics, with the discharge capacity at the 1st cycle being 100 mAh/g and the retention ratio of the 50th cycle to the 1st cycle being 92%. As for the battery using the powder subjected to the secondary baking as the positive electrode active material, the battery

characteristics were almost the same as those after the primary baking, with the discharge capacity at the 1st cycle being 123 mAh/g and the retention ratio of the 50th cycle to the 1st cycle being 98.8%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-194745

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-349590

(22) 出願日 平成8年(1996)12月27日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 吉田 節夫

山口県新南陽市長田町23番3号

(72) 発明者 毛利 隆

山口県光市虹ヶ浜2丁目9番27号

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物の製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【構成】本発明の目的は、エネルギー密度やサイクル特性等の優れた電気化学特性を維持しつつ、充填密度を向上させたりチウムマンガン複合酸化物の製造方法を提供すること、及び、そのリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として電池構成する高エネルギー密度リチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】マンガン酸化物とリチウム塩を混合し、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理を施した後に、二次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法、及び、リチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理前及び／またはその処理後に添加し、混合、焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法、並びに、そのリチウムマンガン複合酸化物を正極として用いることを特徴とする非水系リチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】マンガン酸化物とリチウム塩を混合し、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理を施した後に、二次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項2】請求項1記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理前及び／またはその処理後に添加し、混合、焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項3】請求項1及び請求項2に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、一次焼成および二次焼成する温度が、250℃～950℃であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項4】請求項1～3のいずれかの請求項に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法により得られるリチウムマンガン複合酸化物を正極として用いることを特徴とする非水系リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムマンガン複合酸化物の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは電気化学特性は損なわず、充填性を向上させたリチウムマンガン複合酸化物の製造方法とその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は高エネルギー密度、高出力であること、並びに時代のニーズである小型・軽量化に最適な新世二次電池として期待されているエネルギーソースである。

【0003】リチウム二次電池用の正極材料としては、Co系(LiCoO₂)、Ni系(LiNiO₂)およびMn系(LiMn₂O₄、LiMnO₂)が、近年、精力的に検討されている。

【0004】特に、LiCoO₂、LiNiO₂並びにLiMn₂O₄は作動電圧が高く、4V級の電池として開発が進められ、LiCoO₂を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は既に実用化されている。しかし、LiCoO₂は正極のリチウム電池のコストに占める割合が高いこと、並びに資源的な制約をうけることよりLiNiO₂又はLiMn₂O₄への転換が鋭意検討されている。

【0005】LiNiO₂は電池の熱的安全性並びにサイクル特性の安定性に問題があるとされている。

【0006】一方、LiMn₂O₄は理論容量は148mAh/gと低いが、作動電圧が3.8V～3.9Vと高く、資源的な制約もなく、大幅なコスト低減が期待できる材料であるため、新世代の正極活物質として最も有望視される材料である。

【0007】一般的なリチウムマンガン複合酸化物の合

成法としては、例えば、LiMn₂O₄の場合では、MnO₂とLi₂CO₃をLi:Mn=1:2のモル比で混合した後、大気中で加熱し反応させて合成する、一段焼成による方法。又は、予め仮焼成した後、再焼成する、いわゆる二段で焼成する方法により合成される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述する方法で合成されたリチウムマンガン複合酸化物は原料並びに焼成条件により異なるが、理論容量の70%～90%程度の放電特性が得られ、リチウム二次電池用の正極活物質として評価できる電気化学特性を有する。しかしながら、充填性はCo系或いはNi系に比較しまだまだ不十分である。

【0009】リチウム二次電池の特徴は高出力、高エネルギー密度にあり、特に、体積エネルギー密度を向上させるには一定体積を有する電池缶により多くの電池活物質を充填することが重要な要素となる。

【0010】充填性は、一般的な傾向として粒子径が大きいと充填密度は高く、また、粒子径が小さくなるに従い充填密度は小さくなるとされている。反面、リチウムマンガン複合酸化物の電気化学的な初期特性は、本発明者等の検討によると粒子径と相関する傾向があり、粒子径が著しく粗大化すると低下する傾向を示す。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、リチウムマンガン複合酸化物の電気化学特性を損なわず、且つ、充填性を向上させることを目的に鋭意検討を行なった結果、マンガン酸化物とリチウム塩とを混合し、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理を施した後に、さらに、焼成することにより高充填性を有するリチウムマンガン複合酸化物が得られ、該リチウムマンガン複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いることにより高容量を有する電池が構成できることを確認し、本発明を提案するに至った。

【0012】本発明の充填密度は、粉体を任意の成型圧で一軸成型して得られる値を意味するものであり、結晶化度の低下とは一次焼成したリチウムマンガン複合酸化物のX線ピークが低下することを意味する。

【0013】本発明は、マンガン酸化物とリチウム塩を混合し、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理を施した後に、二次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法にある。

【0014】本発明の構成要素は、リチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させること、さらには、結晶化度を低下させた粉体を再焼成することにある。

【0015】結晶化度を低下させる処理としては、例えば、機械的な粉碎を上げることが出来る。

【0016】以下、本発明を実施態様を例示し、さらに詳述する。

10

20

30

40

50

【0017】例えば、 LiMn_2O_4 を合成する場合、マンガン酸化物とリチウム塩をモル比 $=2:1$ で混合し、大気中で一次焼成を行いリチウムマンガン複合酸化物を合成する。次に、該複合酸化物を回転式ボールミルを用いて粉碎し結晶化度を低下させ、該粉碎物を大気中で焼成をすることにより成されるものである。

【0018】ボールミル粉碎に供するリチウムマンガン複合酸化物の反応率は特に限定されるものではないが、原料の一部または全てがリチウムマンガン複合酸化物に相変態していればよく、粒子の結合を制御するためには反応率の高い方が、より望ましい。また、所望とする Li/Mn 比を仕込み時に設定する必要はなく、一次焼成後に不純物相の混入、遷移状態の混入が存在しても何ら支障するものではなく、さらには、結晶性の度合いには全く影響されるものではない。

【0019】ここで、リチウム塩とマンガン酸化物の原料をそれぞれ、或いは混合状態でボールミルに投入し、粉碎・混合した場合、粉碎効果は明らかに認められ、粒子の粉碎状態を判断する一つの評価項目である比表面積は著しく上昇する。しかし、該混合原料を焼成した場合、充填密度は上昇しない。原料の粉碎或いはリチウムマンガン複合酸化物への相変態が生じていない状態でボール粉碎しても最終的に得られるリチウムマンガン複合酸化物の充填密度が上昇しない理由は明らかではないが、原料であるリチウム塩とマンガン酸化物からリチウムマンガン複合酸化物が形成される時の核形成或いは相変態による粒子の結合が支配要素となるためと推測する。

【0020】原料として用いられるリチウム塩は、水溶性、非水溶性のいかなる塩でもよい。また、マンガン酸化物も特に制限されるものではないが、一般的に粒子径が大きいと充填性は高く、粒子径が小さいと充填性が低いとされることがあり、粒子径の小さい方が本発明の効果は顕著に発現できる。

【0021】一次焼成して得られたリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理としては、例えば、ボール粉碎が適用される。

【0022】ボール粉碎を採用することにより最終的に得られるリチウムマンガン複合酸化物の充填密度が上昇する要素は推測するに、粉体とボールによる衝撃粉碎効果による球状効果が大きく作用しているものである。

【0023】ボール粉碎はいかなる機械、方法を適用することができるが、通常は回転式のポットミル、チューブミル或いは振動ミル等が適用される。また、粉碎条件は任意に設定することができる。

【0024】本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、ボールミル粉碎等により結晶化度を低下させた粉体を再度焼成することにより得られるものである。

【0025】一次焼成して得られたリチウムマンガン複合酸化物をボール粉碎し、該粉碎粉をそのままリチウム

二次電池の正極活物質とした場合、電気化学特性は著しく低下したものとなる。しかしながら、該粉碎粉を二次焼成することにより電気化学特性は低下することなく、しかも、充填密度が増大したリチウムマンガン複合酸化物が得られるものである。

【0026】本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物にリチウム塩の結晶化度を低下させる処理前及び/またはその処理後に添加し、混合、焼成して得ることも出来る。

【0027】一次焼成して得られるリチウムマンガン複合酸化物は、前述したように一部或いは全部が反応していればよく、最終物質として所望とするリチウムマンガン複合酸化物の Li/Mn 比を得るには仕込み時に設定してもよく、また、一次焼成してなるリチウムマンガン複合酸化物の結晶化度を低下させる処理前及び/またはその処理後にリチウム塩を添加して所望とする Li/Mn 比とした後、混合、焼成して合成することも出来る。さらには、仕込み組成に相違を生じた場合、リチウム塩又はマンガン酸化物の結晶化度を低下させる処理前後に添加し混合、焼成することも出来る。

【0028】一次焼成および二次焼成は、 $250^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ で行うことが好ましい。

【0029】一次焼成および二次焼成の温度は上述する温度範囲内で任意に設定することができるが、一次焼成温度は $250^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 、また、二次焼成温度は $650^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

【0030】 250°C 以下の焼成温度ではリチウムマンガン複合酸化物を得ることが出来ず、未反応の状態となる。また、 950°C 以上の温度では、 Li の飛散が生じ組成ずれを生じると共に粒子のネッキングが著しくなり焼結を生じて粒子は著しく粗大化し、電気化学特性は著しく低下したものとなる。

【0031】一次焼成と二次焼成の雰囲気は特に限定されるものではなく、所望とするリチウムマンガン複合酸化物を得るに適正な雰囲気中で成されるものである。

【0032】二次焼成により得られたリチウムマンガン複合酸化物はリチウム二次電池の正極として用いることができる。

【0033】本発明の非水系リチウム二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウム合金及びリチウムがドーブ、脱ドーブできる炭素質材料が用いられる。

【0034】また、本発明の非水リチウム二次電池の電解質は特に制限されないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、ラクトン類及びエーテル類等の有機溶媒中にリチウム塩を溶解したものやリチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0035】本発明で得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて、図1に示す電池を構成した。図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレーター、5：負極、6：負極集電

10

20

30

40

50

用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器を示す。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】実施例1

炭酸リチウム (Li_2CO_3) と四三酸化マンガン (Mn_3O_4 ：東ソー製 (商品名：ブラウノックス)) を Li/Mn モル比 = 1.05 : 2 となるように秤量し、乳鉢でよく混合した後、アルミナルツボに入れ一般的な電気マッフル炉を用いて大気中、750℃で10時間の一次焼成を行った。

【0038】得られた焼成粉のX線解析を行ったところ JCPDS 35-782 と同一のピークパターンを示し、生成物が LiMn_2O_4 であることが同定された。

【0039】この焼成粉の一部を採取し、容量が1000 cm^3 のポットに、径5mmを有するジルコニアビーズと共に入れ120rpmの回転数で24時間、ポットミル粉碎を行った。

【0040】X線解析ではピークがブロードになっており結晶化度は低下していることが確認された。

【0041】次に、ボール粉碎した粉体を一次焼成と同一の電気マッフル炉を用いて大気中、850℃で5時間の二次焼成を行った。

【0042】一次焼成粉、粉碎粉並びに二次焼成粉のX線回折図を図2に示す。また、粉体を一軸成型機、成型圧2t/ cm^2 で測定した充填密度並びに吸着法で測定した比表面積 (BET) を表1に示す。

【0043】

【表1】

	充填密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)
一次焼成後	2.6	4.1
粉碎粉	2.9	14.0
二次焼成後	2.9	2.7

【0044】一次焼成粉の充填密度に比較し、粉碎粉並びに二次焼成粉は明らかに充填密度の上昇が認められる。

【0045】一次焼成、粉碎並びに二次焼成により得られた各 LiMn_2O_4 と導電材のカーボン粉末及び結着材のポリテトラフルオロエチレン粉末を重量比で、88 : 7 : 5 の割合で乳鉢混合した。この混合物50mgを1ton/ cm^2 の圧力で13mmφのペレットに成型した。これを図1の正極 (3) として用い、図1の負極 (5) にはリチウム箔 (厚さ0.2mm) から切り抜いたりチウム片を用い、電解液にはプロピレンカーボネートと1,2ジメトキシエタンを体積比で1 : 1の割合で

混合した液に LiPF_6 を1mol/ dm^3 濃度で溶解した電解液を図1のセパレータ (4) に含浸させて、図1示す1.33 cm^2 の電池を構成した。

【0046】上記方法で作製した電池を用いて、1.33mAの一定電流で電池電圧が3.5V~4.5Vの範囲で充放電を繰り返した。

【0047】一次焼成粉体を用いた放電容量は1サイクル目が122mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は98.5%であった。

【0048】これに対し、粉碎した粉体を正極活物質に用いて構成した電池は、1サイクル目の放電容量は100mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は92%であり、明らかに放電特性の低下が認められた。一方、二次焼成した粉体を正極活物質に用いて構成した電池は、1サイクル目の放電容量は123mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は98.8%であり電池特性は一次焼成後とほぼ同一の特性を示した。

【0049】実施例2

20 硝酸リチウム (LiNO_3) と四三酸化マンガン (Mn_3O_4 ：東ソー製 (商品名：ブラウノックス)) を Li/Mn モル比 = 1 : 2 となるように秤量し、乳鉢でよく混合した後、マッフル炉を用いて大気中、260℃で24時間の一次焼成を行った。得られた粉体の結晶度は低いが LiMn_2O_4 に帰属できるピークパターンを示した。

30 【0050】この焼成粉を容量が1000 cm^3 のポットに、径5mmを有するジルコニアビーズと共に入れ120rpmの回転数で48時間、ボールミル粉碎を行った。粉碎を行うことにより結晶化度がより低下していることがX線解析で確認された。

【0051】次に、粉碎した粉体を電気マッフル炉を用いて大気中、650℃で12時間の二次焼成を行った。

【0052】実施例1と同様の方法で測定した一時焼成粉、粉碎粉並びに二次焼成後の充填密度及び比表面積を表2に示す。

【0053】

【表2】

	充填密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)
一次焼成後	2.2	10.7
粉碎粉	2.6	19.5
二次焼成後	2.7	3.5

【0054】二次焼成を行うことにより充填密度の上昇が顕著に認められた。

【0055】二次焼成により得られた LiMn_2O_4 を実施例1と同一の方法で電池を作製し評価を行ったとこ

ろ、1サイクル目の放電容量は130mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は96%であった。

【0056】実施例3

炭酸リチウム (Li_2CO_3) と電解二酸化マンガン (MnO_2) を Li/Mn モル比=1.1:2となるように秤量し、乳鉢でよく混合した後アルミナルツボに入れ、電気マッフル炉を用いて大気中、950℃で12時間の一次焼成を行った。

【0057】得られた粉体は実施例1と同一のピークパターンを示し、 LiMn_2O_4 であることが同定できた。

【0058】この焼成粉を容量が1000cm³のポットに、径5mmを有するジルコニアビーズと共に入れ100rpmの回転数で48時間、ボールミル粉碎を行った。粉碎を行うことにより結晶化度が低下していることがX線解析で確認された。

【0059】次に、粉碎した粉体を電気マッフル炉を用いて大気中、750℃で12時間の二次焼成を行った。

【0060】一時焼成粉、粉碎粉並びに二次焼成後の充填密度及び比表面積を表3に示す。

【0061】

【表3】

	充填密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)
一次焼成後	2.6	0.5
粉碎粉	2.9	5.4
二次焼成後	2.9	0.7

【0062】粉碎並びに二次焼成により充填密度の上昇が認められた。

【0063】一次焼成、粉碎並びに二次焼成により得られた LiMn_2O_4 を実施例1と同一の方法で電池を作製し評価を行ったところ、一次焼成粉体を正極活物質に用いた電池の放電容量は1サイクル目が110mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は99.5%であった。

【0064】これに対し、粉碎した粉体を正極活物質に用いて構成した電池は、1サイクル目の放電容量は75mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は99%であり、明らかに放電特性の低下が認められた。一方、二次焼成した粉体を正極活物質に用いて構成した電池は、1サイクル目の放電容量は112mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は99.4%であり電池特性、維持率とも一次焼成後とほぼ同一の特性を示した。

【0065】実施例4

炭酸リチウム (Li_2CO_3) と四三酸化マンガン (Mn

O_4 : 東ソー製 (商品名: ブラウノックス)) を Li/Mn モル比=0.95:2となるように秤量し、乳鉢でよく混合した後、電気マッフル炉を用いて大気中、750℃で12時間の一次焼成を行った。

【0066】得られた粉体はX線解析を行ったところ、 LiMn_2O_4 のピーク以外に $2\theta=33^\circ$ 付近に不純物ピークが出現し Mn_2O_3 が生成していることが確認された。

【0067】この焼成粉の組成分析を行い、 Li/Mn 比=1:2となるように不足分の Li 添加し、実施例1と同一条件でボールミル粉碎を行い、その後、電気マッフル炉を用いて大気中、750℃で5時間の二次焼成を行った。

【0068】一時焼成粉、粉碎粉並びに二次焼成後の充填密度及び比表面積を表4に示す。

【0069】

【表4】

	充填密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)
一次焼成後	2.5	5.3
粉碎粉	2.8	15.5
二次焼成後	2.8	3.0

【0070】粉碎並びに二次焼成により充填密度の上昇が認められる。

【0071】一次焼成、粉碎並びに二次焼成により得られた LiMn_2O_4 を実施例1と同一の方法で電池を作製し評価を行ったところ、一次焼成粉体を正極活物質に用いた電池の放電容量は1サイクル目が125mAh/gであったが、50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は92%であった。

【0072】一方、二次焼成した粉体を正極活物質に用いて構成した電池は、1サイクル目の放電容量は133mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は99.1%であった。

【0073】実施例5

実施例3の Li/Mn モル比=1:2となるように設定し実施例3と同一の焼成条件で一次焼成を行った。続いて、0.1モルの Li を添加し最終的に得られる Li/Mn モル比=1.1:2となるように設定してボールミル粉碎並びに二次焼成を実施例3と同一の条件で実施した。

【0074】一次焼成粉の2.6g/cm³の充填密度に対し、二次焼成後の充填密度は2.9g/cm³となり密度の上昇が認められた。また、二次焼成により得られた LiMn_2O_4 を実施例1と同一の条件で電池評価を行ったところ、放電容量は実施例3の結果とほぼ同一の

特性を示した。

【0075】比較例1

実施例2と同一の原料を用いて、一次焼成を220℃で行った。このX線解析を行ったところ原料は未反応のままであった。この焼成粉を同じく実施例2の方法により二次焼成をおこなった。X線解析では実施例2と同様、 LiMn_2O_4 単相が生成していることが確認できた。

【0076】一時焼成粉、粉碎粉並びに二次焼成後の充填密度及び比表面積を表5に示す。

【0077】

【表5】

	充填密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)
一次焼成後	2.4	20.5
粉碎粉	2.4	21.8
二次焼成後	2.3	3.8

【0078】二次焼成を行っても充填密度の上昇が認められていない。

【0079】二次焼成により得られた LiMn_2O_4 を実施例1と同一の方法で電池を作製し評価を行ったところ、1サイクル目の放電容量は129mAh/gで50サイクル目の1サイクル目に対する維持率は95.7%であった。

【0080】比較例2

* 実施例1の一次焼成を980℃で行った以外は、実施例1と同一の原料、条件で合成をおこなった。

【0081】その結果、充填密度は $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ の高充填密度が得られたが、粒子が粗大化し、電池特性が1サイクル目が80mAh/gとなり、著しく低い特性となった。

【0082】

【発明の効果】以上述べてきた通り、本発明は電気化学特性を損なわずに充填密度を向上させるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法に関するものであり、本発明による方法を用いて合成したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として電池構成することにより、高エネルギー密度が発現できる。

【図面の簡単な説明】

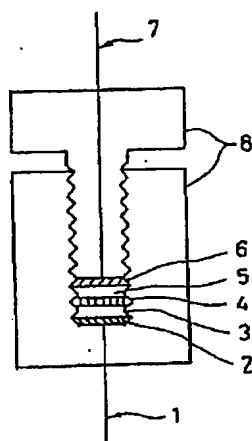
【図1】実施例および比較例で作製した電池の実施態様を示す断面概略図である。

【符号の説明】

- 1：正極用リード線
- 2：正極集電用メッシュ
- 3：正極
- 4：セパレーター
- 5：負極
- 6：負極集電用メッシュ
- 7：負極用リード線
- 8：容器

【図2】実施例1で得られた一次焼成粉、粉碎粉並びに二次焼成粉のX線回折パターンを示した図である。

【図1】



【図2】

